

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年12月19日 (19.12.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/101141 A1

(51)国際特許分類:

D06N 3/14

(74)代理人: 大島正孝 (OHSHIMA,Masataka); 〒160-0004
東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許
事務所 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP02/05685

(22)国際出願日: 2002年6月7日 (07.06.2002)

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2001-176995 2001年6月12日 (12.06.2001) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 菊池正芳 (KIKUCHI,Masayoshi) [JP/JP]; 〒723-0015 広島県三原市円一町1丁目1番1号 帝人株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP). 大川信夫 (OHKAWA,Nobuo) [JP/JP]; 〒723-0015 広島県三原市円一町1丁目1番1号 帝人株式会社 三原事業所内 Hiroshima (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POROUS SHEET, FIBER COMPOSITE SHEET, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE

(54)発明の名称: 多孔性シート、繊維複合シートおよびそれらの製造方法

(57) Abstract: A porous sheet formed from a polymeric elastomer (1), characterized by having a thickness of 10 to 500 µm, having micropores in inner parts thereof in a number of 500 to 15,000 per mm², and having an average pore diameter of these micropores of 1 to 20 µm, a breaking strength of 1 to 15 N/mm², and an elongation at break of 100 to 500%; and a fiber composite sheet which comprises the porous sheet and, superposed thereon, a base comprising a fiber aggregate as the main component. The porous sheet has excellent texture and is suitable for use as a substitute for natural leathers for use in shoes and clothes.

(57)要約:

高分子弹性体(1)から形成されたシートであって、該シートは、厚さが10～500µmであり、内部に微孔が500～15,000個/mm²存在し、該微孔の平均孔径が1～20µmであり、かつ破断強度が1～15N/mm²で破断伸度が100～500%であることを特徴とする多孔質シート。

およびその多孔質シートと繊維集合体を主たる構成成分とする基材とが積層された繊維複合シート。

風合いに優れ、靴、衣料用の天然皮革代替物として好適に使用される多孔質シートおよびそれを使用した繊維複合シートが提供される。

WO 02/101141 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

多孔性シート、纖維複合シートおよびそれらの製造方法

5 発明の詳細な説明

本発明は、天然皮革代替物として好適に用いられる多孔質シート、それを用いた纖維複合シート、およびそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、有機溶剤含有量が少なく地球環境にやさしく、風合いに優れ、靴、衣料用の天然皮革代替物として好適に用いられる多孔質シート、それを用いた纖維複合シート、及び
10 それらの製造方法に関する。

従来の技術

近年、天然皮革代替物として、纖維集合体を主たる構成成分とする基材表面に高分子弹性体からなるシートを積層した纖維複合シートが、軽さ、イージーケア
15 一、低価格などの特徴から、衣料用、一般資材およびスポーツ分野などに幅広く利用されている。

そして、基材表面に積層されている高分子弹性体からなるシートとしては、微多孔が存在するシートが風合い的に優れたものとなることが知られており、そのシートは湿式凝固法と呼ばれる方法によって製造されたものが広く用いられてき
20 た。

この湿式凝固法と呼ばれるシートの製造方法は、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）を主体とした有機溶剤に溶解したウレタン樹脂溶液を、纖維より構成される基材上等に塗布し、水中で凝固させて、高分子弹性体からなる微多孔シートを形成させる方法である。しかしこの方法で得たものは微多孔シートこそ得られるものの、孔の大きさが水との界面から遠くなるにつれて大きくなり、微孔の大きさをシート全体にわたって均一に維持できず、強度が低下するという問題があった。また、水中で凝固する際に、水に接した面に密なスキン層が形成され得られたシートが固くなるという問題もあった。その製造方法は、湿式凝固させ

るためには長い時間が必要であり、必然的に価格の高い大きな専用設備を必要とするという問題があった。

そこで、最近では、孔の大きさを均一に保つ方法として、湿式凝固法ではなく、従来充実層しか出来なかつた乾式転写法を改良し、多孔を有するシートを形成させることができることが種々試みられている。乾式転写法とは、高分子弹性体溶液もしくは分散液を離型紙上等に塗布し、乾燥させて高分子弹性体からなるシートを形成させ、得られたシートを高分子弹性体からなる接着剤を用いて基材表面に積層させる方法であり、湿式凝固法と比較してより簡単な設備で加工できるという利点もある。しかし従来によれば、この乾式転写法で得られるシートは高分子弹性体が密に詰まつた充実シートであり、多孔が存在しないため、風合い的にも固いものであった。

そこで乾式転写法にて多孔を有するシートを形成させるために、(1) 一定以上の粘度を持つ高分子弹性体溶液を機械的に発泡させて気泡を含有する発泡液をコーティングして乾燥させる方法、(2) 気泡発生物質を含有する高分子弹性体溶液をコーティングし、乾燥時の熱により発泡させる方法、などが試みられている。しかしこれらの方法で得られるシートは、孔の径の大きさが厚さ方向に均一に分布こそしているものの、気体により孔を形成させるので孔径をコントロールできず、どうしても大きな径の孔が生じるという問題があった。結果的には孔の径が大きい部分で強度等の物性が低下するばかりか、纖細な微多孔を形成させることができないために表面外観にも劣るという問題があった。

例えば特開平9-158056号公報には、纖維より構成される基材の表面に気泡または気泡発生物質を含有する熱可塑性弹性体の溶融物を押出機により膜状に押し出し多孔質シートとする方法が開示されているが、多孔質シートの気泡含有率は70%と大きなものであり、孔の径は大きなものであった。

また例えば特公平6-60260号公報には、感熱凝固性ポリウレタンエマルジョン及び熱膨張性プラスチックマイクロバルーンを含む組成物を40~190℃の水又は水蒸気中で処理する方法が開示されているが、得られたシートは発泡によってシート厚は処理前の3~5倍にもなり、孔の径もまた大きなものであ

った。

発明が解決しようとする課題

本発明は上記従来技術の有する問題点を改善するためなされたもので、その目

的は、風合いに優れ、靴、衣料用の天然皮革代替物として好適に用いられる多孔質シート、およびそれを用いた纖維複合シートを提供することにある。また別の目的は、天然皮革代替物として好適に用いられる多孔質シート、およびそれを用いた纖維複合シートを、有機溶剤の大気放出を抑えた地球環境にやさしく工業的に合理的な製造法を提供することにある。

10

課題を解決するための手段

本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、下記多孔質シート、その製造方法、纖維複合シートおよびその製造方法によって達成されることが見出された。

- 15 (1) 高分子弾性体（1）から形成されたシートであって、該シートは、厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、内部に微孔が $500 \sim 15,000$ 個/ mm^2 存在し、該微孔の平均孔径が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、かつ破断強度が $1 \sim 15 \text{ N/mm}^2$ で破断伸度が $100 \sim 500\%$ であることを特徴とする多孔質シート。
- (2) 高分子弾性体（1）および撥水性粒子とを含有する安定した水分散液
- 20 (1) を調製し、この水分散液（1）を $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度でかつ含水率が $20 \sim 80\text{wt\%}$ である条件下において予備加熱し、次いで水分を除去することを特徴とする多孔質シートの製造方法。
- (3) 繊維集合体を主たる構成成分とする基材の表面に、前記（1）項記載の多孔質シートが積層されたことを特徴とする纖維複合シート。
- 25 (4) 繊維集合体を主たる構成成分とする基材の表面に、前記（1）項記載の多孔質シートを積層せしめて積層物とし、この積層物を $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で3秒～5分間加熱し、次いで $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の熱ロールにてニップ処理することを特徴とする纖維複合シートの製造方法。

- (5) 離型紙上に形成された前記(1)項記載の多孔質シートに、纖維集合体を主たる構成成分とする基材を積層せしめて積層物とし、この積層物を100～150℃の温度で3秒～5分間加熱し、次いで100～150℃の熱ロールにて二ッパ処理し、さらに50～70℃の温度で16～48時間熟成させ、その後離型紙を剥離することを特徴とする纖維複合シートの製造方法。

発明の実施の形態

以下、本発明の多孔質シート、纖維複合シートおよびこれらの製造方法についてさらに詳細に説明する。

- 10 本発明の多孔質シートに用いられる高分子弾性体(1)としては特に制限はなく、例えばポリエステル系エラストマー、ポリウレタン、NBR、SBR、アクリル樹脂等の高分子弾性体樹脂があげられる。中でもポリウレタン樹脂が柔軟性、強度、耐候性、耐摩耗性などの点から好ましく、さらにはこれら高分子弾性体樹脂は架橋されていることが好ましい。また、有機溶剤含有量を抑えるため
15 に、水分散タイプの高分子弾性体からなるものであることが一層好ましい。その多孔質シートの厚さは風合いおよび強度とのバランスから10～500μmである。このシートは20～300μmの厚さであるのが好適である。

また、本発明の多孔質シートは、内部に微孔が500～15,000個/m²存在しその微孔の平均孔径が1～20μmである。さらには微孔の平均孔径
20 は3～15μmであることが好ましく、個数は3,000～12,000個/m²であることがより好ましい。また、微孔のそれぞれ個々の径としては1～30μmの範囲であることが好ましい。

本発明の多孔質シートはこのような範囲の微多孔を有することによって、充実したシートでは得られない強度と風合いの両立を図ることができる。例えば、同じ厚さで同じ強度のシートと比較した場合、多孔質シートでは充実シートよりもより強度の強い高分子弾性体を用いることが出来、また、多孔質シートでは孔の空隙部分で衝撃が緩衝されるので、充実シートに較べ摩耗性等の物性が向上する。前記範囲よりも孔径が小さくまたは孔の個数が少ない場合には、その多孔質

シートの性質は充実シートと変わらないものとなる。逆に、上記の範囲を超えて孔径が大きすぎたり、微孔の個数が多すぎる場合には、表面平滑性などが低下し、折り曲げた際に纖細な小じわを発生させることができず、高級な天然皮革調とならない。このときの微孔はそのシートの断面を電子顕微鏡で350倍に拡大し計測したものであり、平均は幅374μmで厚さ全層にわたって計測して算出したものである。

さらに多孔質シートの微孔は、その孔径の大きさが厚さ方向に均一に分布していることが好適である。厚さ方向に均一に分布するとは、厚さ方向に表面に平行にシートを3分割した際、その各層の微孔の径の平均値の最大値／最小値の値が10 1.5以下、好ましくは1.2以下であることを意味する。3分割した各層内部の各微孔の孔径が均一である必要はないが、それぞれの層の微孔の分布としては差がないことが好ましい。厚さ方向に均一に分布していない場合、微孔の平均径の大きい層が存在することになり、その層の強度が弱くなるという問題がある。いずれかの層の平均孔径が特に大きくなると、必要以上に大きな空隙が生じ好ましくない。微孔の平均径の大きい層が存在すると、その層では大きな空隙が生じ、折り曲げた際のしわが大きくなり、風合いが低下するばかりか、その大きな空隙部分の物性が低下し、欠点となる。またその微孔は、シートの断面写真を撮ったときの各微孔の形状が橿円であることが、多孔質シートの強度を保つ意味から好ましい。

20 また、この多孔質シートの一方の表面（A）には、開口部が50～5,000個/mm²存在しその平均開口径が1～20μmであることが好ましい。さらには平均開口径は3～15μmであることが好ましく、個数は100～500個/mm²であることが好ましい。また、個々の開口部の径としては1～30μmの範囲であることが好ましい。開口径が小さく、個数が少ない場合には、透湿性などが低下する傾向にあり、開口径が大きく個数が多い場合には、外観が低下する傾向にある。

ここで多孔質シートの一方の表面（A）は、この多孔質シートを後述するように纖維基材と積層して纖維複合シートとした場合、最も外側に形成される表面を

意味する。

この多孔質シートの厚さは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、さらには $20 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。微多孔の存在により密度は $0.5 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、さらには $0.6 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることがより
5 好ましい。多孔質シートはこれより薄く、密度が低い場合には強度が低下する傾向にあり、一方厚く、密度が高い場合にはゴムライクとなり風合いが低下する傾向にある。

本発明の多孔質シートはその有機溶剤含有量が 0.05 wt \% 以下であるものである。さらには $0 \sim 0.030 \text{ wt \%}$ であることが好ましい。有機溶剤の含有
10 量が少ないほど、使用中に多孔質シートから揮発する有機溶剤の量が減少し、環境面から好ましい。また、耐久性の点から耐有機溶剤性が高い方が好ましく、有機溶剤によって溶解しないことが、有機溶剤に触れた時に形状の変化がおきず、好ましい。そのためN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)による重量損失は
15 25 wt \% 以下、好ましくは 20 wt \% 以下であることが好ましい。またメチルエチルケトン(MEK)による重量損失は 25 wt \% 以下、好ましくは 20 wt \% 以下であり、トルエン(TO1)による重量損失は 15 wt \% 以下、好ましくは 10 wt \% 以下である。ここで有機溶剤としては、DMF、MEK、トルエン、メチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

多孔質シートの物性としては破断強度が $1 \sim 15 \text{ N/mm}^2$ であり、かつ破断
20 伸度が $100 \sim 500 \%$ である。さらには破断強度が $3 \sim 10 \text{ N/mm}^2$ であることが、破断伸度は $150 \sim 300 \%$ であることが好ましい。強度および伸度のバランスがこの範囲内にある場合、繊維複合シートとした場合の耐久性と風合いのバランスが好ましいものとなる。また、 100% 伸長時のモジュラスが $1 \sim 10 \text{ N/mm}^2$ であることが好ましい。また[(強度) \times (破断伸度)] / 2で表される破壊エネルギーが $350 \sim 3,000 (\text{N/mm}^2 \cdot \%)$ であることが好ましい。

本発明の多孔質シートの製造方法としては、高分子弹性体(1)および撥水性粒子とを含有する安定した水分散液(1)を調製し、この水分散液(1)を、6

0～90℃の温度でかつ含水率が20～80wt%である条件下において予備加熱し、次いで水分を除去する方法が挙げられる。

用いられる高分子弾性体（1）としては、水分散体にできる水分散タイプであれば特に限定はないが、好ましくはポリウレタン樹脂である。水分散タイプとしては、自己乳化型あるいは強制乳化型のいずれかでもよいが、自己乳化型であることが好ましく、自己乳化型のポリウレタン樹脂がもっとも好ましく用いられる。さらに高分子弾性体の物性を高めるために、水分散液中に架橋剤が含有していることが好ましい。架橋剤としては、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、ポリカルボジイミド化合物等が挙げられ、特にイソシアネート系架橋剤やカルボジイミド系架橋剤が好ましく用いられる。架橋剤の含有量は、使用される高分子弾性体の種類や要求される風合いと強度とのバランスによっても変化するが一般に高分子弾性体に対して固形分で1～10wt%であることが好ましい。さらに高分子弾性体の物性を高めるために各種添加剤、安定剤を用いてもよいし、外観を向上させるために、着色剤やぬめり剤等を用いてもよい。

用いられる撥水性粒子としては、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂などの微粒子が挙げられ、粒径としては1～10μmであることが好ましい。中でも疎水化したシリコン系化合物が好ましく、特に、シリカの表面をメチルシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシランなどの有機ケイ素化合物を反応させメチル化した、メチル化シリカが好ましい。また、疎水化は、シリカ懸濁液と有機ケイ素化合物とを混合し、次いでその混合液に有機溶剤を加えた後、シリカを液層から分離することにより行うこともできる。撥水性微粒子の含有量は、高分子弾性体固形分重量に対して3～70wt%であることが好ましく、さらには20～40wt%であることが好ましい。

撥水性粒子はそのままでは水に分散しないため、界面活性剤を用いて、水分散液として用いる。本発明では、この界面活性剤としては疊点を有するものであることが好ましく、非イオン（ノニオン）型界面活性剤が主に用いられる。

さらに本発明ではこの撥水性粒子の水分散液の疊点が50～90℃であること

が好ましい。このときの曇点の測定方法は、撥水性粒子を界面活性剤によって水中に分散させた水分散液を撥水性粒子と界面活性剤の合計が5重量%となるように調整し、常温から徐々に昇温し、均一な分散粒子が凝集する温度をもって曇点とする。

- 5 本発明の多孔質シートの製造方法は、高分子弹性体（1）と撥水性粒子と架橋剤とを含有する水分散液（1）が、90℃以下の温度において安定であることが有利である。さらには20～80℃の温度において安定であることが好ましい。安定であるとは、ゲル化や沈殿などが発生せず、水分散体の状態のままで存在することである。90℃以下の温度で不安定である、例えば感熱ゲル化性がある水分散液を用いた場合には、シートの成膜性が悪くひび割れを起こし、均一な多孔質シートを作ることが困難でありかつ得られたシートの強度および伸度も小さいものになる。

- また、水分散液（1）の粘度は500～20,000mPa・sであることが好ましく、さらには1,500～7,000mPa・sであることが好ましい。
- 15 粘度が低いと予備加熱時に多孔を維持することが難しく、また塗布液が流れでてシートになりにくい傾向にあり、一方粘度が高いと塗布時のシート厚を制御しにくい傾向にある。また、水分散液の固形分濃度は20～50wt%であることが好ましい。濃度が低すぎると水を揮発させるのに時間がかかりすぎる傾向にあり、高すぎると水分散液の安定性が低下する傾向にある。塗布時のクリアランスとしては50～600μm程度が適当である。塗布厚さが薄すぎの場合には、微多孔の数が減少する傾向にある。

- このような水分散液を塗布した後、60～90℃の温度で予備加熱する。さらに好ましくは65～80℃の温度で行う。このとき水分が揮発しやすいように温度が低いほうが好ましい。予備加熱後の含水率は含水量が20～80wt%となるように加熱する。さらに好ましくは30～70wt%となるように加熱することである。また予備加熱前の水分散液の含水量の30～90%となるように加熱する。さらには45～75wt%とすることが好ましい。含水率が大きい場合には、次の水分除去（本乾燥）時に空隙に水が揮発するため大きな気泡が発生し、

微多孔構造をとることが出来なくなる。予備加熱の温度条件で含水率が少なくなるように乾燥すると、時間がかかりすぎ、エネルギーのロスが大きい。予備加熱時間は1～5分程度となるように調整することが適当である。

- 水分散液（1）は、纖維集合体を主たる構成成分とする基材の表面、あるいは
5 離型紙上等に任意の厚さでコーティングされた後、撥水性粒子の水分散液の疊点よりも高く好ましくは疊点よりも10℃高くかつ90℃以下の温度で予備加熱することが好ましい。予備加熱温度が撥水性粒子含有分散液の疊点より高い場合には、撥水性粒子がより析出しやすく、より多くの微孔が形成される傾向にある。この原理は、撥水性粒子を分散させている界面活性剤がその乳化能力を失い、高
10 分子弾性体の分散液中に撥水性粒子が凝集固化し、その撥水性により、水分が除去され高分子弾性体が固化する際に、高分子弾性体が微多孔を形成するものと考えられる。また、予備加熱温度が90℃以上の場合は、多孔が形成されず適当ではない。

- 予備加熱後に残存した水分を揮発させるために、水除去（本乾燥）を行う。温度は予備加熱温度より高い温度であればよいが、好ましくは85～130℃、さらには95～105℃が好ましい。温度が高いと気泡が発生する傾向があり、温度が低いと乾燥時間がかかりすぎる傾向にある。さらには水除去として多段階の温度設定で行うと、気泡の発生がより抑えられ好ましい。例えば、予備加熱を行った後、85～100℃で乾燥し、さらに105～130で2段目の乾燥を行う方法である。

さらに、本発明の多孔質シートの表面に柄を入れるために離型紙上に該水分散液（1）を塗布した後に予備加熱し、水除去することが好ましい。離型紙上でシートを形成することにより、一工程で成形、色、柄入れを行うことが出来る。

- 多孔質シートの一方の表面（A）に微孔の開口部を形成するためには、離型紙やフィルム上に多孔質シートを形成させた後に、離型紙あるいはフィルムから剥離すればよい。微孔の開口部は、多孔質シートの剥離面に形成される。

本発明の多孔質シートの製造方法では、微多孔を形成するために、高分子弾性体も有機溶剤タイプではなく、水分散タイプを用いる。乾式法における撥水性粒

子による多孔化の効果は水分散液中で無ければ発現できないためである。また、有機溶剤を含まない水分散タイプを用いているために加工時にも有機溶剤が揮発しない地球上にやさしい加工法である。シート物の加熱、乾燥時には完全密閉が難しいため、有機溶剤タイプの高分子弹性体を用いた場合、工程からの有機溶剤の漏出を防止することが困難である。また、水分散タイプの高分子弹性体を用いるので、本発明の皮革様シートの残存有機溶剂量を容易に減少させることができる。

本発明の纖維複合シートは、前記多孔質シートが纖維集合体を主たる構成成分とする基材の表面に積層されたものである。この基材に用いられる纖維集合体としては、各種織編物や不織布が用いられる。さらには、纖維集合体を主たる構成成分とする基材としては、他の構成成分として纖維以外に高分子弹性体（3）が用いられることが好ましい。特に纖維集合体として不織布を用いた場合には、織編物より強度が低下するため、高分子弹性体（3）を補強と風合い向上のために用いることが好ましい。このような基材としては、例えば、従来公知の人工皮革、合成皮革等の基材として用いられているものが挙げられる。

もっとも好ましい基材の例としては、纖維として海島型の混合紡糸纖維、複合紡糸纖維、あるいは剥離分割型複合纖維等の極細化可能な纖維で、該纖維極細化後の単纖度が、0.01～1.0 dtex、好ましくは0.1～0.5 dtex のポリエステル、ポリアミドまたはポリエステル／ポリアミド混合纖維等を用いた不織布であり、さらには纖維集合体を高密度にしたもののが適当である。さらに纖維集合体に高分子弹性体（3）を含浸凝固させたものが特に好ましい。高分子弹性体（3）としてはポリウレタンが好ましく用いられ、さらには水分散型の感熱凝固ポリウレタンを用いることによって、有機溶剤含有量の少ない環境にやさしい基材とすることができます。

さらに基材として、高分子弹性体（3）を含浸していない織編物を使用することにより、独特な風合いを有する纖維複合シートを得ることもできる。

纖維集合体を構成する基材として極細纖維を用いた場合には、風合いが向上することに加えて、接着層の高分子弹性体（2）が纖維複合シートの極細纖維に絡

みつき、機械的なアンカー効果が増加するため纖維複合シートの物性が向上する。

また上記高分子弾性体（3）の物性や、基材の風合いを改善する目的に、酸化防止剤等の安定剤や、イソシアネート化合物等の架橋剤などの他の成分を配合して使用することもできる。
5

また基材は、その纖維間空隙に高分子弾性体が存在しあつその基材の密度は0.2～0.6 g/cm³、好ましくは0.3～0.5 g/cm³であるのが適當である。

本発明の纖維複合シートはその多孔質シートが存在する表面の耐摩耗性が12
10回以上であることが好ましい。さらには150回以上、もっとも好ましくは200～500回であることが好ましい。耐摩耗性は、多孔質シートの強度、微多孔の孔径および個数によって調整することができる。このとき耐摩耗性はJIS
L-1079の方法に準じ、摩耗輪をTaber Industries社の
Calibrade H22に変更し、荷重を98Nとしてテストをした時の毛
15羽が発生するまでの回数である。

また、JIS K-6549に準じて測定した時の透湿度が1～10 g/cm²·hr、好ましくは2～6 mg/cm²·hrであることが好ましい。この透湿度は、表面の微多孔の径と個数によって調節することができる。

また、該基材と多孔質シートとの間に高分子弾性体（2）からなる接着層が
20存在することも好ましく、この層によって耐屈曲性や接着力を向上させることができる。このとき、多孔質シートと接着層をあわせたシートの物性としては、多孔質シートと同様な特性が求められ、強度が1～15 N/mm²であり、かつ破断伸度が100～500%であることが好ましい。さらには強度が3～10 N/mm²であることが、破断伸度は150～300%であることが好ましい。強度
25および伸度のバランスがこの範囲内にある場合、纖維複合シートとした場合の耐久性と風合いのバランスが好ましいものとなる。また、100%伸長時のモジュラスが1～10 N/mm²であることが好ましい。また（強度）×（破断伸度）で表される破壊エネルギーが350～3,000 (N/mm²) %であることが

好ましい。

さらに纖維複合シートは、曲げ圧縮応力を曲げ硬さで除して得られる皮革ライク指数が25～100であることが好ましい。さらには50～100であることが好ましい。皮革ライク指数は、この数値が大きいほどソフト性に富み、腰の強さが大きいことを意味しており、皮革ライク指数が大きいことは天然皮革の特性により近いことを示すものである。この値は、各高分子弹性体のモジュラスや、基材中の纖維と高分子弹性体との割合や接合状態を調整することにより達成される。

また、本発明の纖維複合シートの製造方法は、前記した本発明による多孔質シートを用いる。

纖維集合体を主たる構成成分とする基材と多孔質シートとの接着方法は、従来それ自体公知の積層手段を用いてもよく、また基材上に直接高分子弹性体(1)の水分散液(1)を塗布し、成形してもよい。

しかしもっとも好ましい本発明の纖維複合シートの製造方法は、該多孔質シート上に高分子弹性体(2)の水分散液(2)を塗布し、次いで纖維集合体を主たる構成成分とする基材を張り合わせて積層物とし、次いで積層物を100～150℃の雰囲気下にて3秒以上5分以下好ましくは1分以下の時間加熱し、さらに100～150℃、好ましくは140℃以下、より好ましくは120～130℃の熱ロールにてニップし接着する方法である。

高分子弹性体(2)の水分散液(2)を用いることによって、纖維複合シート内の有機溶剤含有量を容易に減少させることができ、また接着工程での有機溶剤の揮発を抑えることが出来、密閉系での作業を回避し、開放系での作業をすることができる。

本発明の接着層を形成する高分子弹性体(2)の水分散液としては、水の除去後にエラストマ一性を示すものであればいずれでもよく、例えばポリウレタンエマルジョン、NBRエマルジョン、SBRエマルジョン、アクリルエマルジョン等の高分子弹性体エマルジョンがあげられる。中でもポリウレタンエマルジョンが、特にポリカーボネート系ポリウレタンエマルジョンが柔軟性、強度、耐候性

などの点から好ましい。

また上記高分子弹性体（2）の物性や、基材の風合いを改善する目的に、酸化防止剤等の安定剤や、イソシアネート化合物等の架橋剤などの他の成分を配合して使用することもできる。

- 5 また、多孔質シートに柄入れするために離型紙上で成型した場合には、離型紙から多孔質シートをはがさない状態で、多孔質シート上に高分子弹性体（2）の水分散液（2）を塗布し、纖維集合体を主たる構成成分とする基材を張り合わせて積層物とし、次いで積層物を100～150℃の雰囲気下にて10秒～5分の時間加熱し、さらに100～150℃の熱ロールにてニップル接着し、さらに5
10 10～70℃の雰囲気下で16～48時間熟成した後に離型紙を纖維複合シートから剥離することが好ましい。

このようにして得られた纖維複合シートは、透湿性、小皺感に優れ、離型紙上に直接成形できることを特徴とし、さらには有機溶剤を使用しないことにより、製造工程および製品においても環境にやさしいということを特徴としている。

15

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部および%は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各測定値は次の方
20 法により測定した。

（1）粘度測定法

溶液の粘度は、B型粘度計を用い、ローターNo. 4、回転数30 r pm、温度20℃の条件で測定した。

（2）破断強度・伸度および破壊エネルギー

25 試験片90mm×10mm、を準備し、テンションRTC-1210（（株）オリエンテック製）を用い、定格荷重490Nのロードセルに固定し、試験巾；10mm、初期試料長；50mm、クロスヘッド速度；200mm/分、記録紙速度；200mm/分に設定し測定する。記録紙から値を読み取り、試験片1m

m^2 当たりの応力に換算して破断強度として単位はN/mm²で表す。また、破断した伸度を%で表す。破壊エネルギーは、破壊エネルギー = (破断強度 × 破断伸度) / 2 の式より計算した。

(3) 多孔径の測定

- 5 サンプル10mmの電子顕微鏡写真を350倍で撮影し、幅374μm間にある多孔径の大きさと個数を測定した。換算直径 = (垂直方向の径(タテ径) + 水平方向の径(ヨコ径)) / 2とした。

(4) 有機溶剤量の測定

- サンプルを40°Cのアセトンにて1時間抽出し、それをガスクロマトグラフにて分析した。分析はDMF(N,N-ジメチルフォルムアミド)、MEK(メチルエチルケトン)、トルエンについて行い、それぞれのこの方法での検出限界は、サンプルの皮革様シート重量に対して0.03wt%、0.01wt%、0.01wt%であった。

(5) 有機溶剤に対する重量損失の測定

- 15 サンプル片5cm×5cmを準備し重量(W_0)を測定する。これを有機溶剤(ジメチルホルムアミド(DMF)、メチルエチルケトン(MEK)、トルエン(TOL))の入ったビーカーに浸漬させ、5分間攪拌する。後、サンプル片を取り出し、120°Cの乾燥機で5分間乾燥させる。乾燥後重量(W_1)を測定する。そして、

- 20 重量損失(%) = $(W_0 - W_1) / W_0 \times 100$
の式より、重量損失を求める。

(6) 耐摩耗性

- JIS L-1079の方法に準じた。すなわち、試験片直徑12.5cmを準備し、試験片の中央に穴を開ける。試験片の裏にガムテープを貼り付け、試料台にセットする。摩耗輪をTaber Industries社のCalibrade H22に変更し、荷重98Nとしてセットし毛羽が突出するまで摩耗輪を回転させる。毛羽が突出するまでの回数を耐摩耗性とする。

(7) 透湿度の測定

- J I S K-6549に準じて測定した。すなわち、試験片直径7.0 cmを準備し、塩化カルシウム7 gの入った直径6 cmのシャーレを水平に置いた透湿カップの中に入れ、その上に試験片の表面が上になるようにのせる。次に表面上おもりをのせ、試験片の周縁を溶融させた蠅で封函させる。(このとき試験片の透湿面積となる部分の測定サンプルの直径は6 cmである。) 蠅が固化したらおもりを取り除きシャーレに蓋をして湿気が入らないようにする。この時の重量をA₀ (mg) とする。蓋を外し、30°C±0.5°C、相対湿度80%±5%の恒温恒湿装置内に入れる。1時間後、装置内より取り出して、蓋をして重量を測定する。この時の重量をA₁ (mg) とする。再度、蓋を外し30°C±0.5°C、相対湿度80%±5%の恒温恒湿装置内に入れ、1時間後に取り出し蓋をして重量を測定する。この時の重量をA₂とする。以下の計算式より透湿を求める。
- 透湿度 (mg/cm² · hr)
= (1時間あたりの平均増加量) / (試験片の透湿面積)
= {(A₁-A₀) + (A₂-A₁)} / 2 / 28.3

15 (8) 皮革ライク指数

天然皮革の特徴として、その構造の緻密性と均一性によってもたらされる柔らかくて腰が強い点があげられ、この指標として(曲げ圧縮応力) / (曲げ硬さ)を皮革ライク指数として表す。曲げ圧縮応力、曲げ硬さは下記のようにして測定した。

20 (8-1) 曲げ硬さ

25 mm×90 mmの試験片を、一方の端部から20 mmの位置で固定具に把持する。試験片他端より20 mmの位置で、曲率半径20 mmで90度折り曲げ、折り曲げてから5分後の反発力を測定し、幅1 cm当たりに換算して曲げ硬さ(柔軟度)として単位はmN/cmとした。

25 (8-2) 曲げ圧縮応力

2. 5 cm×9.0 cmの試験片を一方の端より30 mmの位置で折り曲げて、20 mmの間隔にセットされた平板とUゲージの測定板との間に固定する。次いでUゲージの測定板を10 mm/分の速度で平板と水平に下方へ移動させて

試験片を圧縮し、平板とUゲージとの間隔が5 mmとなった時の応力を記録計より読み取り、幅1 cm当たりの応力に換算して曲げ圧縮応力（腰の強さ）とした。単位はmN/cmとした。

(9) 屈曲疲労試験

5 試験片70 mm×45 mmを準備し、試験片の一端の表面を内側に、他端の表面を外側にして折り曲げ、F1ex0メータ（安田精機（株）製）のクランプに試験片の両端をそれぞれ装着する。一方のクランプは固定し、他方のクランプは往復運動させ、常温で20万回屈曲させた後の試験片の状態を、下記の基準で判定した等級で表した。

10 一般に、等級の数値が大きいほど表皮層と含浸層が接着している場合が多く、折り曲げた場合の小皺感に優れることが多い。

1級 表皮層の一部分から纖維が貫通するか、亀裂が著しく使用に耐えられないもの。

2級 亀裂が著しいもの。

15 3級 亀裂がやや多いもの。

4級 亀裂が少数のもの。

5級 亀裂が生じないもの。

(10) 曇点の測定

20 摰水性粒子を界面活性剤によって水中に分散させた分散液を摰水性粒子と界面活性剤の合計が5wt%となるように調整し、常温から徐々に昇温し、均一な分散粒子が凝集する温度をもって曇点とする。

基材の作成

第1成分として収縮特性を有するポリエチレンテレフタート、第2成分をナイロン-6とする16分割歯車型の断面を有する親糸纖度4.4 dtexの剥離分割型複合纖維を、ニードルパンチと高压水流交絡処理により、纖維の絡合と分割処理を行い厚さ1.15 mm、目付け265 g/m²の不織布とし、次いでこの分割処理後の不織布を75℃の温水槽中に20秒間浸漬し、第1成分のポリエチレンテレフタート纖維を収縮させ、全体の面積を21%収縮させて乾燥した

繊維集合体である収縮不織布を得た。この収縮不織布を繊維質基材とした。厚さは1.2mm、目付は380g/m²であった。

次いで該収縮不織布に、感熱凝固型水系ポリウレタン分散液（大日本インキ化学工業（株）製、ハイドラン V-2114、固体分濃度40%、感熱凝固温度575°C）を含浸させ、表面の余分な分散液を搔き落として、温度97°C、飽和水蒸気霧囲気下で1分間かけてポリウレタンの凝固を行い、さらに97°Cの熱水槽の中で1分間処理し、110°Cの熱風乾燥機で乾燥させた。得られた基材は厚さ1.2mm、見掛け密度0.38g/cm³であり、繊維：高分子重合体の比率は重量で100:30であった。これを繊維集合体と高分子弹性体からなる含浸基材とした。また残存有機溶剤量を測定したところ検出限界以下だった。

実施例1（多孔質シート1の作成）

水分散タイプの高分子弹性体である水性自己乳化型ポリウレタン樹脂100重量部、澆水性微粒子50重量部、架橋剤4重量部、増粘剤1重量部、水分散性黒顔料5重量部、で配合した水分散液（1）をフィルム層用配合液として作成した。
この水分散液（1）は、20°Cにおける粘度が3,450mPa·sであり、90°C霧囲気下に30分放置しても凝固や沈殿が起こらず、溶液状態を保っていた。
この時、用いた剤の詳細は、下記の通りである。
水性自己乳化型ポリウレタン樹脂：大日本インキ化学工業（株）製、ハイドラン TMS-172、固体分濃度35重量%
澆水性微粒子：撥水性微粒子S-21（松本油脂製薬（株）製、メチル化シリカ含有量12%、疊点56°C、固体分濃度20重量%）と澆水性微粒子C-10（松本油脂製薬（株）製、メチル化シリカ含有量5.9%、疊点56°C、固体分濃度30重量%）を、3:2で混合したもの
架橋剤：ハイドラン WLアシスターC3（イソシアネート系架橋剤、大日本インキ化学工業（株）製）
増粘剤：ハイドラン WLアシスターT1（ウレタン系増粘剤、大日本インキ化学工業（株）製）
水分散性黒顔料：DISPERSE HG-950（大日本インキ化学工業

(株) 製

次にこの水分散液(1)を離型紙(AR-144SM、厚さ0.25mm、旭ロール(株)製)上に塗布厚300μm(wet)で塗布し、初めに70℃で3分間加熱した。このときの水含有量は60wt%であった。次いで95℃で3分間、120℃で10分間の3段階で乾燥を行い、厚さ0.10mm、目付59g/m²の多孔質シート1を形成した。

得られた多孔質シート1の物性は密度0.59g/cm³、破断強度5.2N/mm²、破断伸度222%、100%モジュラス3.0N/mm²、破壊エネルギーは577(N/mm²)・%であった。また、フィルム断面における多孔径は、厚さ1/3毎の各層における孔の平均径を測定したところ厚さ方向に径の大きさの分布はほとんど見られず、各層の最大平均径と最小平均径の比は1.04であった。全層の平均径は4.6μm、各微多孔の最小径は1.5μm、最大径は18.0μmであった。また、孔の個数は203個(観測範囲は、厚さ79μm×幅374μm、換算値6871個/mm²)であった。表面における多孔径および個数は、平均径12.0μm、最小径1.5μm、最大径23.0μm、30個(観測範囲は、252μm×374μm、換算値318個/mm²)であった。DMF、MEK、TOLに対する重量損失は、それぞれ11wt%、10wt%、4wt%であった。また残存有機溶剂量を測定したところ検出限界以下だった。表1に物性をまとめて記す。

20 実施例2(多孔質シート2の作成)

実施例1にて作成した水分散液(1)を離型紙(AR-144SM、厚さ0.25mm、旭ロール(株)製)上に塗布厚1,000μm(wet)で塗布し、初めに70℃で8分間加熱した。このときの水含有量は62wt%であった。次いで95℃で8分間、120℃で15分間の3段階で乾燥を行い、厚さ0.33mm、目付201g/m²の多孔質シート2を形成した。

厚いにもかかわらず、表層から内層まで、多孔が均一に分布したものであった。得られた多孔質シート2の物性を表1に併せて示す。

実施例3(多孔質シート3の作成)

- 実施例 1 にて作成した水分散液（1）を離型紙（AR-144SM、厚さ 0.25 mm、旭ロール（株）製）上に塗布厚 100 μm (wet) で塗布し、初めに 70°C で 1 分間加熱した。このときの水含有量は 52 wt % であった。次いで 95°C で 1 分間、120°C で 3 分間の 3 段階で乾燥を行い、厚さ 0.03 mm、
5 目付 19.0 g/m² の多孔質シート 3 を形成した。

このシートは薄いにもかかわらず、多孔が均一に分布したものであった。得られた多孔質シート 3 の物性を表 1 に併せて示す。

比較例 1

- 澆水性微粒子を抜いた配合として、水分散タイプの高分子弾性体である水性自己乳化型ポリウレタン樹脂 100 重量部、架橋剤 4 重量部、増粘剤 0.25 重量部、水分散性黒顔料 5 重量部、レベリング剤 0.2 重量部、消泡剤 0.3 重量部、で配合した水分散液をフィルム層用配合液として作成した。この水分散液は、20°C における粘度が 3,950 mPa·s であった。
この時、用いた剤の詳細は、下記の通りである。
- 15 水性自己乳化型ポリウレタン樹脂：大日本インキ化学工業（株）製、ハイドラン TMS-172、固体分濃度 35 重量%
架橋剤：ハイドラン WL アシスター C3（イソシアネート系架橋剤、大日本インキ化学工業（株）製）
增粘剤：ハイドラン WL アシスター T1（ウレタン系増粘剤、大日本インキ化学工業（株）製）
20 水分散性黒顔料：DISPERSE HG-950（大日本インキ化学工業（株）製）
レベリング剤：ハイドラン WL アシスター W1（大日本インキ化学工業（株）製）
25 消泡剤：ハイドラン アシスター D1（大日本インキ化学工業（株）製）
このフィルム層用配合液を離型紙（AR-144SM、厚さ 0.25 mm、旭ロール（株）製）上に塗布厚 300 μm (wet) で塗布し、初めに 70°C で 2 分間加熱処理し、次いで 110°C で 4 分間乾燥を行い、ポリウレタン樹脂フィル

ムを形成した。

得られたフィルムは、多孔フィルムではなく、充実フィルムであった。

比較例 2

- 実施例 1 にて作成した水分散液（1）を離型紙（AR—144SM、厚さ 0.25 mm、旭ロール（株）製）上に塗布厚 100 μm (wet) で塗布し、120 °C で 6 分間かけて乾燥を行った。

得られたシートは、ひび割れがあり、破断強・伸度が測定できるような均一性のものではなく、空隙の存在しない充実シートであった。

比較例 3

- 実施例 1 の水分散液（1）で用いた水性自己乳化型ポリウレタン樹脂の換わりに、感熱凝固型ポリウレタン樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、ハイドラン V-2114、感熱凝固温度 75 °C、固体分濃度 40 重量%）100 部を用いた。その他の成分は実施例 1 と同様に配合した水分散液をフィルム層用配合液として作成した。この水分散液は、20 °C における粘度が 1, 450 mPa·s であり、90 °C 霧囲気下での 30 分放置テストを行ったところ、感熱凝固が発生した。

次にこの水分散液を離型紙（AR—144SM、厚さ 0.25 mm、旭ロール（株）製）上に塗布厚 300 μm (wet) で塗布し、初めに 70 °C で 3 分間加熱した。このときの水含有量は 60 wt % であった。次いで 95 °C で 3 分間、120 °C で 10 分間の 3 段階で乾燥を行い、厚さ 0.10 mm、目付 6.2 g/m² のシートを形成した。

得られたシートは、多孔質ではあるものの、ひび割れがあり、破断強・伸度が測定できるような均一性のあるものは得られなかった。ちなみに厚さは 0.10 mm、目付 6.2 g/m²、密度 0.62 g/cm³ であった。

比較例 4

感熱凝固型ポリウレタン樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、ハイドラン V-2114、感熱凝固温度 75 °C、固体分濃度 40 重量%）100 重量部、ウレタン系増粘剤（ハイドラン WL アシスター T1、大日本インキ化学工業

(株) 製) 1重量部、水300重量部、で配合した水分散液をフィルム層用配合液として作成した。この水分散液は、20℃における粘度が850mPa・sであり、90℃雰囲気下での30分放置テストを行ったところ、感熱凝固が発生するものであった。

- 5 次にこの水分散液をPETフィルム上に塗布厚500μm(wet)で塗布し、初めにスチーマーで90秒間、次いで70℃/63%雰囲気下で20分間かけて感熱凝固させ、最後に110℃で10分間の乾燥を行った。

得られたシートは、多孔質ではあるものの、ひび割れがあり、破断強・伸度が測定できるような均一性のあるものは得られなかった。得られたシートの厚さは
10 0.06mm、目付42g/m²、密度0.70g/cm³であった。

また、この同じフィルム層用配合液をPETフィルム上に塗布厚250μm(wet)で塗布し、初めにスチーマーで90秒間、次いで70℃/63%雰囲気下で20分間かけて凝固させ、最後に110℃で10分間の乾燥を行った。得られたシートは、ひび割れがあり、破断強・伸度が測定できるような均一性のも
15 のではないばかりか、空隙の存在しない充実シートであった。

実施例4 (多孔質シート4の作成)

実施例1の水分散液(1)の撥水性微粒子の量を50重量部から75重量部に代えた以外は、実施例1と同様に水分散液であるフィルム層用配合液(5, 450mPa・s, 20℃)を作成した。この水分散液は、90℃雰囲気下に30分放置しても凝固や沈殿が起こらず、溶液状態を保っていた。
20

次にこの水分散液を離型紙(AR-144SM)上に塗布厚300μm(wet)で塗布し、初めに70℃で3分間加熱した。このときの水含有量は63wt%であった。次いで95℃で3分間、120℃で10分間の3段階で乾燥を行い、厚さ0.10mm、目付58g/m²の多孔質シート4を形成した。

25 得られた多孔質シート4の物性を、表1に併せて示す。

実施例5 (多孔質シート5の作成)

実施例1の水分散液(1)の撥水性微粒子の量を50重量部から25重量部に代えた以外は、実施例1と同様に水分散液であるフィルム層用配合液(3, 150mPa・s, 20℃)を作成した。

0 mPa・s、20°C) を作成した。この水分散液の配合液は、90°C雰囲気下に30分放置しても凝固や沈殿が起こらず、溶液状態を保っていた。

次にこの水分散液を離型紙 (AR-144SM) 上に塗布厚300μm (wt) で塗布し、初めに70°Cで3分間加熱した。このときの水含有量は58wt%であった。次いで95°Cで3分間、120°Cで10分間の3段階で乾燥を行い、厚さ0.10mm、目付61g/m²の多孔質シート5を形成した。

得られた多孔質シート5の物性を、表1に併せて示す。

実施例6 (多孔質シート6の作成)

実施例1の水分散液(1)の曇点56°Cの撥水性微粒子の代わりに曇点70°Cの撥水性微粒子 (メチル化シリカ含有量16%、固体分濃度30重量%) を用い、その添加量を50重量部から25重量部にえた以外は、実施例1と同様に水分散液であるフィルム層用配合液 (4, 550mPa・s、20°C) を作成した。

次にこの水分散液を離型紙 (AR-144SM) 上に塗布厚300μm (wt) で塗布し、初めに70°Cで3分間加熱した。このときの水含有量は56wt%であった。次いで95°Cで3分間、120°Cで10分間の3段階で乾燥を行い、厚さ0.08mm、目付68g/m²の多孔質シート6を形成した。

得られた多孔質シート6の物性を、表1に併せて示す。

表 1

5

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
多孔質シートNo.	1	2	3	4	5	6
目付(g/m ²)	59	201	19	58	61	68
厚さ(mm)	0.10	0.33	0.03	0.10	0.10	0.08
密度(g/cm ³)	0.59	0.61	1.63	0.58	0.61	0.85
破断強度(N/mm ²)	5.2	13.8	1.8	4.2	6.7	7.2
破断伸度(%)	222	212	266	188	260	276
100%Mod	3.0	5.2	0.9	2.5	3.3	3.9
破壊エネルギー	575	1,569	266	395	871	994
断面の多孔の平均径(μm)	4.6	4.9	4.5	4.3	4.7	4.3
3層の平均径の比	1.04	1.31	1.05	1.01	1.19	1.22
最小径(μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
最大径(μm)	18.0	19.5	16.5	17.0	18.0	16.0
孔の個数(個/mm ²)	6,871	7,175	4,278	9,748	3,553	1,422
表面の多孔の平均径(μm)	12.0	13.0	11.5	11.0	12.5	10.0
最小径(μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
最大径(μm)	23.0	25.0	21.0	22.0	23.5	19.0
孔の個数(個)	30	25	20	45	16	10
換算値(個/mm ²)	318	265	212	477	170	106
重量損失 DMF(wt%)	11	12	11	12	10	10
MEK(wt%)	10	12	11	11	10	10
Tol (wt%)	4	5	4	4	4	4
有機溶剤残量	限界以下	限界以下	限界以下	限界以下	限界以下	限界以下

実施例 7（繊維複合シート 1 の作成）

接着剤用配合液として、水分散タイプの高分子弹性体であるが、低分子量タイプの水性自己乳化型ポリウレタン樹脂 100 重量部、架橋剤 10 重量部、増粘剤 1 重量部、水分散性黒顔料 5 重量部、で配合した水分散液（2）をフィルム層用 5 配合液として作成した。この水分散液（2）は、20°Cにおける粘度が 6, 25 0 mPa・s であり、90°C 霧囲気下に 30 分放置しても凝固や沈殿が起こらず、溶液状態を保っていた。

この時、用いた剤の詳細は、下記の通りである。

- 水性自己乳化型ポリウレタン樹脂：大日本インキ化学工業（株）製、ハイドラン 10 TMA-168、固体分濃度 45 重量%、低分子タイプ
架橋剤：ハイドラン WL アシスター C3（イソシアネート系架橋剤、大日本 15 インキ化学工業（株）製）
増粘剤：ハイドラン WL アシスター T1（ウレタン系増粘剤、大日本インキ化学工業（株）製）
水分散性黒顔料：DISPERSE HG-950（大日本インキ化学工業 15 （株）製）

実施例 1 で得られた多孔質シート 1 の表面に、接着剤配合液である水分散液（2）を塗布厚 150 μm (wet) で乾燥目付 60 g/m² となるように塗布した。塗布後、70°C で 2 分間の加熱を行い、繊維集合体と高分子弹性体からなる参考例の基材に貼り合わせ、熱シリンダー（表面温度 130°C）に離型紙側を接觸させて 15 秒間前加熱をかけ、その後クリアランス 1.0 mm の条件下で該熱シリンダーを用いて熱ニップし、さらに 120°C で 2 分間のキュアリングを行った。さらに、50°C で 24 時間エージングを行い、離型紙を剥ぎ取り繊維複合シート 1 である銀付き調の人工皮革様シートを得た。

得られた繊維複合シートにおける高分子弹性体層の物性を測定するために、多孔質シート 1 に水分散液（2）を上記の量塗布し、基材に貼り合せずに乾燥させたシートを取り出した。このシートの目付けは、123 g/m² であり、厚さ 0.16 mm、密度 0.769 g/cm³、破断強度 5.6 N/mm²、破断伸度 14

3 %であった。また、このシートは多孔の存在する層と存在しない層との2層構造であった。DMF、MEK、TOLに対する重量損失は、13 wt %、13 wt %、6 wt %であった。また残存有機溶剂量を測定したところ検出限界以下だった。

- 5 また得られた纖維複合シート1は、耐摩耗性は235回、透湿は2.1mg/cm²·hrであり、小皺感に優れたものであった。さらに、曲げ硬さは、0.7g/cm、曲げ圧縮応力は、40g/cmで皮革ライク指数は57であった。また、屈曲疲労性は3級であった。

物性を表2、及び表3に示した。

10 実施例8～12（纖維複合シート2～6の作成）

実施例1で得られた多孔質シート1の代わりに、実施例2～6で得られた多孔質シート2～6をそれぞれ用いた以外は、実施例7と同様に行い、纖維複合シート2～6である小皺感の優れた銀付き調の人工皮革様シートを得た。

それぞれの物性を表3に併せて示した。

15 比較例5（纖維複合シートの作成）

実施例1で得られた多孔質シート1の代わりに、比較例1で得られたシートを用いた以外は、実施例7と同様に行い、纖維複合シートである銀付き調の人工皮革様シートを得た。物性を表2に併せて示した。

実施例13（纖維複合シート13の作成）

- 20 実施例7の接着剤用配合液に撥水性微粒子を加えた、水性自己乳化型ポリウレタン樹脂100重量部、撥水性微粒子50重量部、架橋剤10重量部、増粘剤1重量部、水分散性黒顔料5重量部、で配合した水分散液(3)を接着剤用配合液として作成した。この水分散液(3)は、20℃における粘度が4,200mPa·sであり、90℃雰囲気下に30分放置しても凝固や沈殿が起こらず、溶液25 状態を保っていた。

ここで用いた撥水性微粒子は、実施例1で用いたものと同じ下記の物である。

撥水性微粒子：撥水性微粒子S-21（松本油脂製薬（株）製、メチル化シリカ含有量12%、疊点56℃、固体分濃度20重量%）と撥水性微粒子C-10

(松本油脂製薬(株) 製、メチル化シリカ含有量 5.9%、曇点 56°C、固体分濃度 30 重量%) を、3:2 で混合したもの

- 実施例 1 で得られた多孔質シート 1 の表面に接着剤配合液である水分散液 (3) を塗布厚 250 μm (wet) で乾燥目付 50 g/m² となるように塗布
 5 し、70°C で 3 分間加熱を行い、纖維集合体のみからなる参考例の収縮不織布に貼り合わせ、熱シリンダー (表面温度 130°C) に離型紙側を接触させて 15 秒間前加熱をかけ、その後クリアランス 1.0 mm の条件下で該熱シリンダーを用いて熱ニップルし、さらに 120°C で 2 分間のキュアリングを行った。さらに、50°C で 24 時間エージングを行い、離型紙を剥ぎ取り纖維複合シート 13 として
 10 銀付き調の人工皮革様シートを得た。

得られた纖維複合シートにおける高分子弹性体層の物性を測定するために、多孔質シート 1 と水分散液 (3) からなる、収縮不織布に貼り合わせずに乾燥させたシートを取り出した。このシートの目付けは 99 g/m²、厚さ 0.16 mm、密度 0.619 g/cm³、破断強度 4.6 N/mm²、破断伸度 190 % であった。
 15 また、このシートでは全層にわたって多孔が存在していた。DMF、MEK、TOL に対する重量損失は、それぞれ 11 wt%、10 wt%、4 wt% であった。また残存有機溶剂量を測定したところ検出限界以下だった。

また得られた人工皮革は、耐摩耗性、透湿が優れたものだった。耐摩耗性は 256 回、透湿は 3.2 mg/cm² · hr であった。曲げ硬さは、0.3 g/cm、曲げ圧縮応力は、19 g/cm で皮革ライク指数は 63 であった。また、屈曲疲労性は 3 級であった。物性を表 2 及び表 3 に併せて示した。

表 2

		実施例 7	実施例 13	比較例 5
高分子弹性体層	多孔の有無	有り	有り	無し
	密度 (g/cm ³)	0.769	0.619	1.034
纖維複合シート	耐摩耗性 (回)	235	256	110
	透湿性 (mg/cm ² · hr)	2.1	3.2	0.35
	皮革ライク指数	57	63	50

表3

実施例No.	7	8	9	10	11	12	13
多孔質シート No.	1	2	3	4	5	6	1
耐摩耗性(回)	235	346	193	215	258	295	256
透湿性 (mg/cm ² ·hr)	2.1	1.6	2.5	2.9	1.8	1.2	3.2
曲げ硬さ (mN/cm)	0.7	0.9	0.8	0.7	0.7	0.9	0.3
圧縮応力 (mN/cm)	40	51	40	45	38	39	19
皮革ライク指数	57	57	50	64	54	43	63
屈曲疲労(級)	3	3	3	3	3	2	3
小皺感	++	++	++	++	++	++	++

請 求 の 範 囲

1. 高分子弾性体（1）から形成されたシートであって、該シートは、厚さが $1.0 \sim 5.00 \mu\text{m}$ であり、内部に微孔が $5.00 \sim 15.000$ 個/ mm^2 存在し、
5 該微孔の平均孔径が $1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、かつ破断強度が $1 \sim 15 \text{ N/mm}^2$ で
破断伸度が $100 \sim 500\%$ であることを特徴とする多孔質シート。
2. 該高分子弾性体（1）が水分散タイプの高分子弾性体である請求項1記載の
多孔質シート。
10 3. 一方の表面（表面A）には、微孔の開口部が $5.0 \sim 5.000$ 個/ mm^2 存
在しつつその開口部の平均径が $1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である請求項1記載の多孔質シート。
4. 密度が $0.5 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ である請求項1記載の多孔質シート。
15 5. 多孔質シートを厚さ方向に3分割した場合各層内部の微孔の平均径の最大値
／最小値の値が 1.5 以下である請求項1記載の多孔質シート。
6. 有機溶剤含有量が 0.05 wt \% 以下である請求項1記載の多孔質シート。
20 7. N, N-ジメチルホルムアミドによる重量損失が 2.5 wt \% 以下である請求
項1記載の多孔質シート。
8. 高分子弾性体（1）がポリウレタン樹脂である請求項1記載の多孔質シート。
25 9. 高分子弾性体（1）および撥水性粒子とを含有する安定した水分散液（1）
を調製し、この水分散液（1）を $60 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度でかつ含水率が $20 \sim 80$
 wt \% である条件下において予備加熱し、次いで水分を除去することを特徴とす

る多孔質シートの製造方法。

10. 高分子弹性体（1）が自己乳化型高分子弹性体である請求項9記載の多孔質シートの製造方法。

5

11. 水分散液（1）は高分子弹性体（1）の水分散液と、曇点が50～90℃である撥水性粒子の水分散液とを混合して得られた水分散液である請求項9記載の多孔質シートの製造方法。

10 12. 該予備加熱は、撥水性粒子の水分散液の曇点より高く、90℃以下の温度で実施される請求項9記載の多孔質シートの製造方法。

13. 該水分散液（1）は、その中に含まれる高分子弹性体の重量に対して、撥水性粒子の重量が3～70wt%である請求項9記載の多孔質シートの製造方法。

15

14. 該撥水性粒子は、シリコン化合物である請求項9記載の多孔質シートの製造方法。

15. 離型紙上に、該水分散液（1）を塗布し、予備加熱し、次いで水分を除去
20 せしめることを特徴とする請求項9記載の多孔質シートの製造方法。

16. 繊維集合体を主たる構成成分とする基材の表面に、請求項1記載の多孔質シートが積層されたことを特徴とする纖維複合シート。

25 17. 該基材と多孔質シートとの間に高分子弹性体（2）からなる接着層が存在する請求項16記載の纖維複合シート。

18. 多孔質シート側の表面における耐磨耗性が120回以上である請求項16

記載の纖維複合シート。

19. 該基材は、それを構成する纖維集合体の纖維は0.01~1.0 d t e x 単纖度を有する極細纖維である請求項16記載の纖維複合シート。

5

20. 該基材は、その纖維間空隙に高分子弾性体(3)が存在しあつその基材の密度が0.2~0.6 g/cm³である請求項16記載の纖維複合シート。

21. 透湿性が1~10 mg/cm²·hrである請求項16記載の纖維複合シ
10 ート。

22. 纖維集合体を主たる構成成分とする基材の表面に、請求項1記載の多孔質シートを積層せしめて積層物とし、この積層物を100~150°Cの温度で3秒~5分間加熱し、次いで100~150°Cの熱ロールにてニップ処理することを
15 特徴とする纖維複合シートの製造方法。

23. 該積層物は、纖維集合体を主たる構成成分とする基材の表面あるいは多孔質シートの表面に高分子弾性体(2)の水分散液を塗布して接着層を形成せしめたものである請求項22記載の纖維複合シートの製造方法。

20

24. 離型紙に形成された請求項1記載の多孔質シートに、纖維集合体を主たる構成成分とする基材を積層せしめて積層物とし、この積層物を100~150°Cの温度で3秒~5分間加熱し、次いで100~150°Cの熱ロールにてニップ処理し、さらに50~70°Cの温度で16~48時間熟成させ、その後離型紙
25 を剥離することを特徴とする纖維複合シートの製造方法。

25. 該積層物は、多孔質シートの表面あるいは纖維集合体を主たる構成成分とする基材の表面に、高分子弾性体(2)の水分散液を塗布して接着層を形成せし

めたものである請求項24記載の繊維複合シートの製造方法。

26. 請求項16記載の繊維複合シートよりなる人工皮革。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06N3/00-3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-268781 A (Kuraray Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17.10.95), Full text (Family: none)	1-26
A	EP 000617159 A2 (Kuraray Co., Ltd.), 28 September, 1994 (28.09.94), Full text & US 005393600 A1 & JP 06-330474 A	1-26
A	JP 03-097976 A (Kanebo, Ltd.), 23 April, 1991 (23.04.91), Full text (Family: none)	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2002 (09.09.02)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2002 (24.09.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. C1' D06N3/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. C1' D06N3/00-3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 07-268781 A (株式会社クラレ) 1995. 10. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-26
A	EP 000617159 A2 (株式会社クラレ) 1994. 09. 28, 全文 &US 005393600 A1 &JP 06-330474 A	1-26
A	JP 03-097976 A (鐘紡株式会社) 1991. 04. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-26

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 09. 02

国際調査報告の発送日

24.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐野 健治

4 S 7722



電話番号 03-3581-1101 内線 3430